

セレンウムに関する研究 (第1報)

セレンウムの光度定量法について

平 沢 良 介

Study of Selenium. (I)

On the Photometric Detamination of Selenium

Ryosuke HIRASAWA

Photometric determination of Se in ores was investigated. Se was separated from large Amounts of Cu, pb. As. Sb. Fe. Ni. Co. Mn. Zn.....etc by SO_2 in HCl solution. The influence of various ion to the photometric determination of Se was examined and discussed.

I 緒 言

閃亜鉛鉱やその他或る種の硫化鉱焙焼の際に生じた煙灰は微量のSeを含むにも拘わらず、一般的にはあまり利用されていない場合があるので、これらのものからSe抽出の研究を行なつた。元来Seは銅製錬⁽¹⁾の副産物として、銅鉱山等において銅鉱焙焼の際の煙道ダスト或は鉛室沈泥等より採取されている。これらの中にはSeは殆んど、遊離の形で集まつて居り、普通80%以上含まれている。⁽²⁾しかし著者が実験に用いた煙灰には微量のSeが含まれているに過ぎないがこうした微量のSeを含むものよりSeの抽出については、現在その報告を見ない。即ち著者が用いた試料はSeが微量なところから本研究を要約すると、低品位未利用のSe原料より如何に簡単に品位を高め、抽出するかと云う実験になるが、近時Seの用途が広く需要が増大したので、こうした面の研究の必要性を認め行なつたものである。しかしSeの研究に先だつてその分析法が非常にむづかしく又微量の場合には特に困難であるので、種々の方法で分析を行い、その方法について研究した。それで今回は主として、分光光電光度計を用いて、Seの光度定量を行つた場合について報告する。

II 装置及び試薬

主として A. K. A. 分光光電光度計を用いたが、この装置は光源として 10 V 5 A のタングステン白熱灯を用い、有効波長範囲は 350~1000 $\text{m}\mu$ で精度はベツクマン分光光電光度計 D 型と大体同一であるとされている。又分光プリズムはペリンプロカ (不変転角型) SF-2, レンズは焦点距離 200 $\text{m}\mu$ BK-7 である。受光部は真空型アンチモン及びセシウム光電管を持ち、受光波長の切換は回転鏡によつている。実験に用いた Se の標準溶液は純粋な結晶亜セレン酸 (H_2SeO_3) の 0.163 gr を 1 立の蒸留水に溶解したもので、この溶液 1 cc は 0.1 mg の Se を含んでいる。ヨードカリ、塩酸、硫酸、硝酸、塩化ナトリウム、等分析に用いた薬品はすべて、純薬品を使用した。

III 実験方法

Se 標準溶液の一定量を取り、塩酸酸性においてアラビヤゴム、或はゼラチンの 1~2 滴及び、KI を加えて、Se を還元せしめその着色度について、吸光度を測定した。なお測定は 400 $\text{m}\mu$ の波長光線で行つた。Se 以外の他のイオンを添加した場合も同様にして吸光度を測定し添加した他のイオンが如何なる影響を及ぼすかを検討した。

IV 分析方法⁽³⁾

鉍石の場合は細粉し、秤量後硝酸と塩酸を加えて加熱分解し、湯煎上で蒸発乾涸する。このとき Se の一部分が揮散する恐れがあるので、予め少量の塩化ナトリウムを加える。蒸発乾涸後少量の塩酸を加えて数回蒸発乾涸をくり返し完全に Cl_2 ガス及び硝酸塩を除去する。次に少量の塩酸で潤し、稀釈し、不溶残渣を濾過し、濾液は比重 1.20 の塩酸がその容積の $\frac{1}{2}$ を占める様に調正し、これに SO_2 ガスを通じて Se を沈澱として他の金属イオンより分離する。この場合試料中にある不純物が Se の沈澱と共に沈澱することがあるので、再沈澱せしめる必要がある。ここに得られた Se の沈澱は少量の硝酸にとかして、蒸発乾涸し少量の塩酸にとかして亜セレン酸溶液とする。これを 100 cc のメスフラスコに入れ、1～2 滴のアラビアゴム或はゼラチン及び、1.5 N 塩酸 5 cc を加え水で約 99 cc とし、これに 50 % KI 1 cc を加えて充分に振盪混和して後水で正しく 100 cc とする。その後直ちに溶液の一部を 1 cm の吸収セルに取り、吸光度を測定し、予め標準溶液より作った検量線によって Se を求めた。なおこの場合の反応は次の如くである。



V 吸光曲線と検量線

1 cc 中に Se 0.01 mg を含む標準溶液 10 cc をとり 1.5 N HCl 5 cc を加え、次に水で約 99 cc とし、更に 50 % KI 1 cc を加え後正しく、100 cc とした溶液について、発色直後吸光曲線をとつてみると、図-1 の様になる。

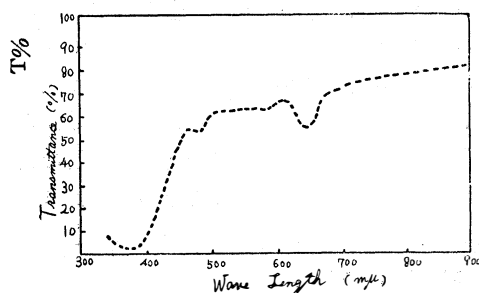


図-1

この図からもわかるが、380～400 mμ の所で吸収が最大である。又 630 mμ のあたりでも吸収の大きい所がある。数回の実験の結果何れも同じ傾向をとり、400～380 mμ の所に最大吸収が認められたので、400 mμ の波長で測定を行なつた。なお 400 mμ の波長光線を用い、Se の濃度を種々変化させて、それに対する吸光度を測定し、濃度と吸光度との関係を示すグラフ即ち検量線を作つてみると、図-2 の様になり、この濃度範囲では良くベールの法則が成立することがわか

る。

定量に際し、1.5 N、塩酸及び 50 % KI を加え 100 cc とした後直ちに吸光度を測定したが、発色後の時間がたつにつれて、吸光度も変化する。発色後の時間の経過と吸光度との関係を示すと図-3 の様になる。

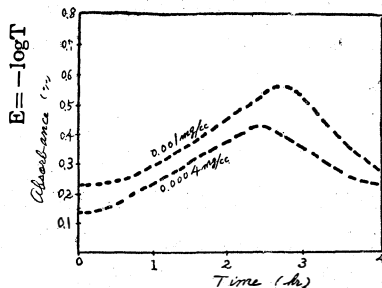


図-3

この図からも明らかな様に発色後しばらくの間は吸光度はそれ程大きい変化はしないが時間の経過とともに増大し、ついで或る時間の後に最大となつて

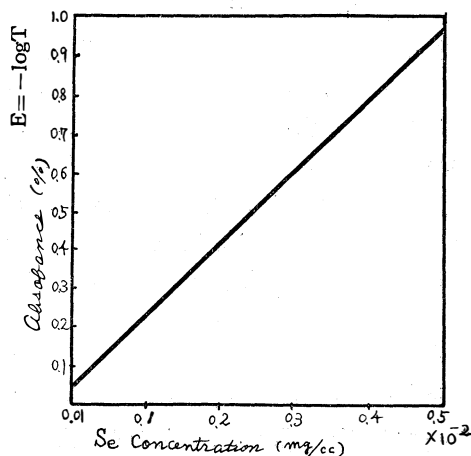


図-2

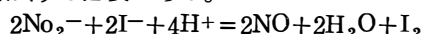
の経過とともに増大し、ついで或る時間の後に最大となつて

来る。その後は次第に減少するか或はSeの含量の多いものでは沈澱する傾向にある。それで、発色後吸光度を測定する迄の時間を一定にする必要がある。又1cc中に0.005mg以上を含む溶液は、Seがコロイド状となり吸光度が非常に大きくなるので、適当にうすめてから測定する必要があった。

Ⅶ 溶液中に含まれる他のイオンの影響

吸光度の測定は、前述の如く試料溶液に1.5N.Hcl 5ccを加え水で約99ccとした溶液について行なつたが、この場合加える塩酸の濃度は多少変化しても分析値には大きい影響は認められなかつたが、あまり極端に大きくなると、Se沈澱しやすくなり、値が過大となる傾向があるので木村博士の比色法の場合の濃度によつたのである。又アラビヤゴム、或はゼラチンは溶液を安定化するために使用した。

試料溶液中に存在する NO_3^- 、 NO_2^- 等は、酸性溶液中ではKIと反応するので、これらのイオンは出来るだけ除去する必要がある。



又、大量の濃硫酸はKIを分解するので分析の妨害となつた。

Fe^{+++} が試料溶液中に存在すると、そのイオンの色のために分析値は過大となつて来る。この様子を示すと表-1の様になる。

しかし Fe^{+++} は何か還元剤を用いて Fe^{++} に還元しておく、分析に際し妨害イオンとはならない。又 Cro_4^{--} が、溶液に含まれていると、その色のために、値が高くなり、妨害イオンとなる。これらの様子を示すと、表-2の様になる。

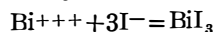
表-1

Se added (mg)	Other ion added (mg)	Se found (mg)
Se 0.01	Fe^{+++} 14	0.900
Se 0.01	Fe^{+++} 7	0.400
Se 0.01	Fe^{+++} 3.5	0.400
Se 0.01	Fe^{+++} 0.7	0.080
Se 0.01	Fe^{+++} 0.35	0.054
Se 0.01	Fe^{+++} 0.14	0.041

表-2

Se added (mg)	Other ion added (mg)	Se found (mg)
Se 0.01	Fe^{++} 7	0.011
Se 0.01	Fe^{++} 5	0.010
Se 0.01	Fe^{++} 1	0.010
Se 0.01	Cro_4^{--} 1	1.023
Se 0.01	Cro_4^{--} 0.1	0.071
Se 0.01	Cro_4^{--} 0.01	0.011

Bi^{+++} が溶液中に存在すると、次の反応により I^- と反応するので妨害となる。この状態を示すと表-3の様になる。



Cu^{++} が溶液中に存在すると、次の反応によつて I^- と反応し、所望の反応を妨害し、分析値が過大となるので、分離する必要がある。なお Cu^{++} の影響を示すと表-4の様になる。

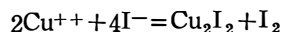


表-3

Se added (mg)	Other ion added (mg)	Se found (mg)
Se 0.01	Bi^{+++} 5	10.000
Se 0.01	Bi^{+++} 1	0.166
Se 0.01	Bi^{+++} 0.5	0.070
Se 0.01	Bi^{+++} 0.1	0.015

表-4

Se added (mg)	Other ion added (mg)	Se found (mg)
Se 0.01	Cu^{++} 10	1.000
Se 0.01	Cu^{++} 5	0.225
Se 0.01	Cu^{++} 1	0.019
Se 0.01	Cu^{++} 0.5	0.017

Zn⁺⁺ が溶液中に存在するときは、特別多量でない限り妨害とはならない様であつた。又、多少妨害しても Cu⁺⁺. Bi⁺⁺⁺. Cro₄[—] 等に比べるとずっと少い。この影響を示すと表—5 の様になる。

溶液中に Ni⁺⁺. Co⁺⁺ が存在するときは、その量が、かなり多くても、Se の分析値に対して影響を与えない。即ち、これらのイオンは妨害イオンとはならない。この様子を示すと表—6 の様になる。

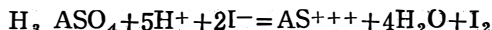
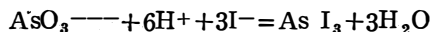
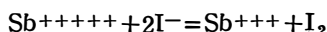
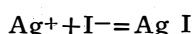
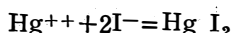
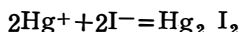
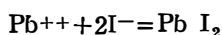
表—5

Se added (mg)	Other ion added (mg)	Se found (mg)
Se 0.01	Zn ⁺⁺ 20	0.0470
Se 0.01	Zn ⁺⁺ 10	0.0110
Se 0.01	Zn ⁺⁺ 5	0.0100
Se 0.01	Zn ⁺⁺ 1	0.0100

表—6

Se added (mg)	Other ion added (mg)	Se found (mg)
Se 0.01	Ni ⁺⁺ 10	0.010
Se 0.01	Ni ⁺⁺ 5	0.010
Se 0.01	Ni ⁺⁺ 1	0.010
Se 0.01	Co ⁺⁺ 10	0.012
Se 0.01	Co ⁺⁺ 5	0.010
Se 0.01	Co ⁺⁺ 1	0.010

その他 Se の分析に際して妨害イオンとなるものは Pb⁺⁺. Hg⁺. Hg⁺⁺. Ag⁺. Sb⁺⁺⁺⁺⁺. As⁺⁺⁺. As⁺⁺⁺⁺⁺ 等である。これらは次の如く I[—] と反応する。⁽⁶⁾



故に Se の分析に際してこれらから Se を分離する必要がある。

Se を他の元素より分離する場合、SnCl₂, So₂, H₂, 塩酸ヒドラジン等が使用されているが、微量の Se を大量の他元素より分離するのは特に困難である。

又、Se 沈澱には、どうしても不純物が混入して来る恐れもあるので、再沈澱を必要とする。しかし試料中の成分が明らかで、妨害元素が含まれていないときは、Se を分離せずに定量出来る。

Ⅶ 結 論

以上 1.5 N HCl 及び 50% KI を用い、分光光電光度計による Se の分析を行なつて次の結論を得た。

- (1) 分析に際し、Fe⁺⁺⁺. Pb⁺⁺. Bi⁺⁺⁺. Hg⁺. Hg⁺⁺. Cn⁺⁺. Sb⁺⁺⁺⁺⁺. As⁺⁺⁺. As⁺⁺⁺⁺⁺. Cro₄[—]. No₂[—]. No₃[—] 等は妨害イオンとなる。
- (2) 妨害となる元素が多い試料では、Se を分離する必要がある。
- (3) 分析に際し、Zn⁺⁺. Co⁺⁺. Ni⁺⁺. Fe⁺⁺. 等は妨害とはならない。Fe⁺⁺⁺. は何らかの方法で Fe⁺⁺ に変じておけば分析を妨害しない。
- (4) 分析試料中の成分が明らかであつて、妨害元素を含まないときは、分離の必要はない。
- (5) 分析に際し、発色後、吸光度を測定する時間を一定にする必要がある。
- (6) 分析試料中の極端に多量の硫酸は反応を妨害する。

本研究を行うに当り、種々御指導を賜つた恩師森棟博士に対して感謝致します。

文 献

- (1) (2) J. W. Mellor : A. Comprehensive Treatises Inorganic and Theoretical Chemistry Vol X.
 G. Melin : Handbuch der Anorganischen Chemie 1949 Se.
 千谷利三 : 無機化学 (下) 918~934
 A. Garnak : Journ Sod chem Ind 5. 1424. 1928
 L. T. Brownmiller : Amer Min 11. 43. 1927
 W. Stahl : Chem Ztg 50. 280. 1926
 W. Stahl : Chem Tourn 78. 533. 1926
 Z. Littmann : Zeit Angew Chem 19. 1039. 1906
 " " : Chem Ztg 30. 704. 1926
 R. Marc : Zeit Anorg Chem 48. 393. 1906
 L. M. Dennis : ib. 41. 949. 1919
 J. P. Koller : ib. 41. 949. 1919
 A. D. Little : Chem Trade Journ 76. 233. 1925
 E. G. Crocker : Journ Ind Eng Chem 17. 163. 1925
 V. Lenher : Trans Amer Inst Min Met Eng 69. 1035. 1923
 G. T. Morgan etc : Journ Chem Soc 1096. 2197. 1927
 W. J. R. Henley etc : " " " 1058. 1928
 H. V. A. Briscoe etc : ib 1741. 1928
 " " " " : " 2628. 1928
- (3) F. W. Bergstrom : Journ Amer Chem Soc 48. 2319. 1926
 J. S. McNulty etc : Anal Chem 23. 123-5 (1951)
 H. Basset : Journ Chem Soc 1191. 4. 1950
 R. A. Johnson etc : Anal Chem 23. 651-3 (1951)
 F. D. L. Nooks : Analyst 76-542-7 (1951)
- (4) 木村健次郎 : 無機定量分析 427~434
- (4) (5) 木村, 三宅 : 無機定性分析
- (3) Treadwell : Analytical Chemistry Vol 1552~558
 加藤虎郎 : 標準定量分析法 P 661~684
 E. B. Sandell : Colorimetric Determination of Trace of Metals
 後藤, 柿田, 鈴木 : 金属材料の光度定量法